

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-066653

(43)Date of publication of application : 05.03.2003

(51)Int.Cl.

G03G 9/097  
G03G 9/087

(21)Application number : 2001-257244

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 28.08.2001

(72)Inventor : SATO YOSHIHIRO  
FUJII KEIICHI

### (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide electrostatic charge image developing toners with which the splashing of the toners in a developing device is eliminated and the stable images can be obtained from the initial period of use for development to the end thereof with an electrostatic charge image developing device of a wide range from a low speed to a high speed.

**SOLUTION:** The electrostatic charge image developing toners containing the polyester resin obtained by reacting (A) a polybasic acid compound of  $\geq 1$  kind selected from the group consisting of bivalent or higher valence polybasic acids, acid anhydrides and their lower alkyl esters and (B)  $\geq 1$  kind of diol component expressed by following formula (1): (where, R1 and R2 are the same or different and denote ethylene groups or propylene groups; (n) and (m) denote the same or different and denote an integer from 0 to 7 and m+n denotes an integer from 0 to 7) as essential components as a binder resin and an antistatic agent containing an aromatic zirconium sulfate compound as a charge control agent.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-66653

(P2003-66653A)

(43) 公開日 平成15年3月5日 (2003.3.5)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>G 0 3 G 9/097  
9/087

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

テームト\* (参考)

3 4 6 2 H 0 0 5  
3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2001-257244 (P2001-257244)

(22) 出願日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 佐藤 義浩

埼玉県上尾市南91-13

(72) 発明者 藤井 圭一

東京都練馬区東大泉4-8-3

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

Fターム (参考) 2H005 AA01 AA06 CA08 CA25 CB08  
CB10 DA01

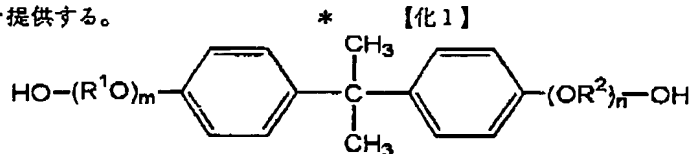
(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 低速から高速に至る広範囲な静電荷像現像装置において、現像装置内のトナーの飛散が無く、現像剤の使用初期から終了時に至るまで安定した画像が得られる静電荷像現像用トナーを提供する。

\* 【解決手段】 バインダー樹脂として、(A) 2価以上の多塩基酸、酸無水物及びこれらの低級アルキルエステルからなる群より選ばれる1種以上の多塩基酸化合物と (B) 下記一般式 (1)

【化1】



(1)

(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なってエチレン基又はプロピレン基を示し、m、nは、同一又は異なって0～7の整数を示し、かつm+nは0～7の整数を示す。)

す。) で表される1種以上のジオール成分を主成分として反応させて得られるポリエステル樹脂を含有し、帯電制御剤として芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物を含む帯電制御剤を含有する静電荷像現像用トナー。

(2)

特開2003-66653

1

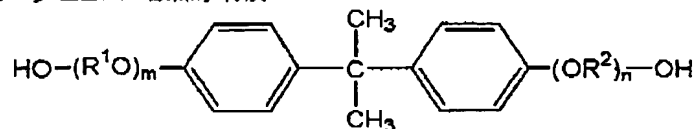
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 バインダー樹脂及び帯電制御剤を必須成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、前記バインダー樹脂が、(A) 2価以上の多塩基酸、酸無水物及びこ\*

\*これらの低級アルキルエステルからなる群より選ばれる1種以上の多塩基酸化合物と (B) 下記一般式(1)

【化1】

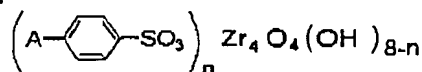


(1)

(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、同一又は異なってエチレン基又はプロピレン基を示し、 $m$ 、 $n$  は、同一又は異なって0～7の整数を示し、かつ  $m+n$  は0～7の整数を示す。) で表される1種以上のジオール成分を主成分として反応させて得られるポリエステル樹脂を含有し、前記帯電制御剤が芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物を含む帯電制御剤を含有する静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 前記芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物が、一般式(2)、

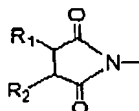
【化2】



(2)

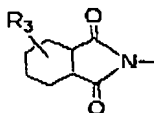
【式中、Aは、一般式(3)、一般式(4)、一般式(5)、一般式(6)、一般式(7)、

【化3】



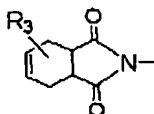
(3)

【化4】



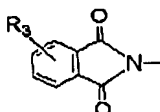
(4)

【化5】



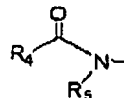
(5)

【化6】



(6)

10 【化7】



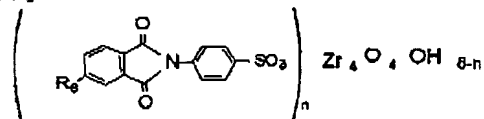
(7)

(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  は各々独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～6の脂環式炭化水素基、又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表し、 $\text{R}_3$  は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～10のアラルキル基、ハロゲン基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、又はアリアルコキシカルボニル基を表し、 $\text{R}_4$  はアリアル基、又はアリアルイミノ基を表し、 $\text{R}_5$  は水素原子、又は炭素数の1～10のアルキル基を表す。) で表される基を表し、 $n$  は1～8の整数を表す】で表される請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 前記芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物が、一般式(8)

【化8】

30



(8)

(式中、 $\text{R}_6$  は水素原子又はカルボキシ基を表し、 $n$  は1～8の整数を表す。) である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 前記バインダー樹脂が、2種類以上のポリエステル樹脂を含有し、少なくともその1種以上が前記ポリエステル樹脂である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 前記バインダー樹脂に含有されるポリエステル樹脂の少なくとも1種以上が、一般式(1)で表されるジオール成分を含有しない請求項4に記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、帯電の立ち上がり  
50 が早く、帯電安定性に優れるため、低速から高速に至る

(3)

特開2003-66653

3

広範囲な静電荷像現像装置において、高品位な画像を提供できる等の優れた特性を有する静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法の原理を利用した複写機及びプリンター等においては、セレン等の無機光導電体又はポリビニルカルバゾール、フタロシアニン等の有機光導電体で構成された感光体上に、静電潜像が形成され、これに予め帯電させた乾式トナーが供給されて可視画像とする現像方法が採られている。

【0003】静電潜像を現像するために用いる乾式トナーは、鉄粉等の磁性粉体を内添させる磁性一成分系、又はキャリアとして鉄粉を使用しない非磁性一成分系のものと、トナー粒子と磁性粉体とを混合して用いる二成分系のものに大別される。磁性一成分系ではトナー粒子相互の摩擦により、又非磁性一成分系では現像スリーブとそれに圧接された帯電部材との間をトナー粒子がすり抜ける際の強い摩擦で帯電させる方式によって、また、二成分系の場合には、トナー粒子が磁性鉄粉と共に混合攪拌し、その間に生じる相互の摩擦によって各々トナー粒子表面を帯電させている。一般に、静電印刷の画像品質は、トナー粒子の帯電立ち上がり性、帯電経時安定性、帯電量等によって大きく左右される。そこで、これらの帯電特性を制御し、常時、安定した状態で用いる目的で、トナー粒子を製造する際には正電荷又は負電荷付与性の帯電制御剤(CCA)を内添する方法が採られている。

【0004】従来、トナーに負電荷を付与する帯電制御剤として、特公平2-16916号公報には、アゾ系金属キレート錯体が記載されている。しかしながら、アゾ系金属キレート錯体は、有色のためカラートナーには適さず、更に、トナー混練時の機械的衝撃あるいは温湿度条件によって分解もしくは変質し、帯電制御剤本来の機能が低下するという問題点があった。

【0005】一方、サリチル酸、及びその誘導体のキレート錯体、又はサリチル酸誘導体の金属塩は、特公平2-060183号公報(亜鉛錯塩系)、特公平8-010360号公報(アルミニウム錯塩系)、特開2000-227675号公報、特開2000-227676号公報、特開2000-227678号公報、特開2000-258961号公報、特開2000-258962号公報、特開2000-330338号公報(以上ジルコニウム錯塩、又はジルコニウム塩系)等に記載されている。これらはそれ自体が無色ないし淡色の化合物であり、帯電立ち上がり性、及び帯電量に優れる事からカラートナー用負帯電性帯電制御剤としてしばしば適用されているが、その反面、帯電経時安定性等に未だ課題がある。

【0006】特に非磁性一成分系複写機の場合、既に述べたようにトナー粒子が帯電部材と現像スリーブの間を

4

すり抜ける事により帯電させる方式を採っているため、トナー粒子がリサイクルされて何度も摩擦を繰り返すと、それに伴いトナー粒子表面が摩耗され、同時に表面に分布する帯電制御剤(CCA)が程度の差こそあれ欠落する場合が多い。そのため、この系のトナーに内添される帯電制御剤の要求特性のひとつとして、耐摩耗性すなわち帯電経時安定性が強く求められているが、この点に関してサリチル酸系キレート錯体、又はサリチル酸系金属塩を非磁性一成分現像剤利用の帯電制御剤に適用する場合、未だこれを十分に満たしていない。その上、これらは、いずれもかなり高価であるという問題点も残されている。

【0007】さらに、最近においては、非磁性一成分現像方式では6m/分以上、また、二成分現像方式では20m/分以上の現像速度といったように、マシンの印刷速度が上昇してきている。それに伴い、高速現像における耐摩耗性、帯電経時安定性が求められるだけでなく、帯電不良あるいは逆極性に帯電するトナー粒子の発生を防止し、トナーがマシン内部へ飛散したり、印刷時の汚れとなって印刷品質を低下させたりしないことが要求されている。このような要求特性は非磁性一成分現像方式に用いられるトナーのみではなく、二成分現像剤用トナーにおいても同様に求められていることであるが、前記のような従来の帯電制御剤ではこのような高速現像における要求特性を十分に満足するものではない。

【0008】又、特開平7-56393号公報は、カルボキシシル基をもつフタルイミド化合物を負帯電性帯電制御剤として含有するトナーが記載されている。しかしながら、カルボキシシル基をもつフタルイミド構造自体は帯電特性(特に、帯電立ち上がり、及び帯電量)に何ら顕著な効果を有しておらず、負帯電性帯電制御剤として適用することは難しい。

【0009】以上のように、無色ないし淡色で優れた帯電特性を有し、且つ安価で汎用性のある帯電制御剤は未だ見出し出されていないのが現状である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は、低速から高速に至る広範囲な静電荷像現像装置において高品位な画像を提供することができ、高速現像時においても地汚れの少ない画像が得られ、現像装置内のトナーの飛散を低減でき、現像剤の使用初期から終了時に至るまで安定した画像が得られ、また黒以外の着色剤を用いた場合でも帯電制御剤による色相の変化がなく、耐オフセット性や定着性等に優れた静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。また、特に、本発明は上記課題を解決する負帯電性の静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、強靱性に優れたビスフ

(4)

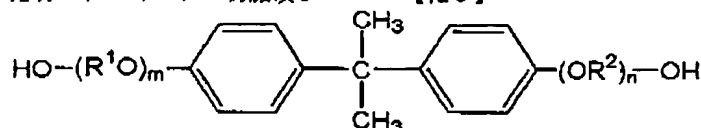
特開2003-66653

5

フェノールA骨格を有するポリエステル樹脂とポリエステル樹脂中に微小かつ均一に分散する芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物とを必須成分とする静電荷像現像用トナーであれば、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成した。

【0012】すなわち、本発明は、バインダー樹脂及び\*

【化9】



(1)

(式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、同一又は異なってエチレン基又はプロピレン基を示し、 $m$ 、 $n$ は、同一又は異なって0～7の整数を示し、かつ $m+n$ は0～7の整数を示す。)で表される1種以上のジオール成分を主成分として反応させて得られるポリエステル樹脂を含有し、前記帯電制御剤が芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物を含む帯電制御剤を含有する静電荷像現像用トナーを提供するものである。

【0013】本発明は、かかる構成をとることにより、以下の効果を奏する。

①帯電の立ち上がりが早く、帯電安定性に優れるため、低速から高速に至る広範囲な静電荷像現像装置において、高品位な画像を提供することができる。

②芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物は、ポリエステル樹脂中に微小かつ均一に分散することから、負帯電ポリエステルトナーで多くなりがちな逆極性、低帯電成分が非常に少なく、カブリの少ない画像が得られる。また、現像装置内のトナー飛散を低減できる。

③強靱性に優れるビスフェノールA骨格をもつポリエステル樹脂と併用することにより、高速用途で 사용되는2成分現像法においてもキャリアスペントが発生しにくく、長期にわたり安定した帯電性を得られることから、現像剤の寿命を長くすることができるとともに、帯電のレベルが安定しているため、現像剤の使用初期から終了時に至るまで安定した画像が得られる。また、優れた耐オフセット性や定着性等を得ることができる。

④本発明に用いる帯電制御剤は、無色のCCAであり、透明性の高いポリエステル樹脂及び黒以外の着色剤との組合せでも色相を変えることがなく、また高い帯電付与力を有するため、これを用いた本発明の静電荷像現像用トナーは、カラートナーとして好適である。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明で用いられるポリエステル樹脂は、2価以上の多塩基酸、酸無水物及びこれらの低級アルキルエステルからなる群より選ばれる1種以上の多塩基酸化合物と、一般式(1)で表されるジオール成分を主成分として、例えば脱水縮合等の方法で反応させて得られるものである。2価の多塩基酸、酸無水物とし

6

\*帯電制御剤を必須成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、前記バインダー樹脂が、(A)2価以上の多塩基酸、酸無水物及びこれらの低級アルキルエステルからなる群より選ばれる1種以上の多塩基酸化合物と(B)下記一般式(1)

ては、例えば無水フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸等のジカルボン酸、それらの酸無水物が挙げられる。また、それらの低級アルキルエステルとしては、アルキル残基が、好ましくは炭素数1～6、より好ましくは炭素数1～4のものが挙げられる。かかる低級アルキルエステルは、上記2価の多塩基酸、酸無水物と低級アルコールとをエステル化反応させることにより得られる。このうち、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等が特に好ましい。本発明においては、これらを1種以上用いることができる。

【0015】本発明に用いられるジオール成分は、一般式(1)中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ がエチレン基又はプロピレン基を示し、 $m$ 、 $n$ が0～7の整数を示し、かつ $m+n$ が0～7の整数を示すものである。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $m$ 、 $n$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。このうち、 $m$ 、 $n$ は0～5であることが好ましく、 $m+n$ は1～5であることが好ましい。

【0016】一般式(1)で示されるより好ましいジオール成分としては、例えばビスフェノールA、ポリオキシエチレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.2)-ポリオキシエチレン(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びこれらの誘導体等が挙げら

(5)

特開2003-66653

7

れる。このうち、ポリオキシエチレンー(2, 0)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレンー(2, 2)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(2, 0)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(2, 2)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(3, 3)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン等が特に好ましい。本発明においては、これらを1種以上用いることができる。

【0017】かかる一般式(1)で示されるジオール成分は、強靱性に優れるビスフェノールA骨格を有するため、これを用いて製造されたポリエステル樹脂は、高速用途で使用される2成分現像法においてもキャリアスペントが発生し難く、長期にわたり安定した帯電性が得られることから、現像剤の寿命を長くすることができるとともに、帯電のレベルが安定するため、現像剤の使用初期から終了時に至るまで安定した画像を得ることができる。

【0018】また、上記以外のジオール成分として、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール、シクロヘキサジメタノール等を併用することもでき、さらに、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイドープロピレンオキサイドランダム共重合体ジオール、エチレンオキサイドープロピレンオキサイドブロック共重合体ジオール、エチレンオキサイドーテトラヒドロフラン共重合体ジオール、ポリカプロラクトンジオール等のジオールを併用することもできる。このうち、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサジメタノール等が好ましい。

【0019】本発明に用いることができる3価以上の多価単量体としては、例えばトリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸等の三官能以上の芳香族カルボン酸またはその誘導体；あるいはソルビトール、1, 2, 3, 6ーヘキサントラオール、1, 4ーソルビタン、ペンタエリスリトール、1, 2, 4ーブタントリオール、1, 2, 5ーペンタントリオール、グリセリン、2ーメチルプロパントリオール、2ーメチルー1, 2, 4ーブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5ートリメチロールベンゼン等の三官能以上のアルコール；あるいはエチレングリコールジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、N, Nージグリシジルアニリン、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリメ

8

チロールエタントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ基を有するビニル化合物の重合体、あるいは共重合体、エポキシ化レゾルシノールーアセトン縮合物、部分エポキシ化ポリブタジエン、半乾性もしくは乾性脂肪酸エステルエポキシ化合物等の三官能以上の多価エポキシ化合物等が挙げられる。多価エポキシ化合物を使用する場合、モノエポキシ化合物を併用すると低温定着性がさらに向上する。モノエポキシ化合物としては、例えばフェニルグリシジルエーテル、アルキルフェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエステル、アルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテル、 $\alpha$ ーオレフィンオキサイド、モノエポキシ脂肪酸アルキルエステル等が挙げられる。

【0020】本発明に用いるポリエステル樹脂は、例えば、上記の原料成分を用いて、触媒の存在下、脱水縮合反応或いはエステル交換反応を行うことにより得ることができる。この際の反応温度及び反応時間は、特に限定されるものではないが、通常150〜300℃で2〜24時間である。上記反応を行う際の触媒としては、例えばテトラブチルチタネート、酸化亜鉛、酸化第一錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート等を適宜使用する事が出来る。上記多塩基酸化合物とジオール成分の配合比(モル比)は、8/10〜10/8、特に9/10〜10/9が好ましい。なお、2価の多塩基酸化合物とジオール成分とを反応させると、直鎖状のポリエステル樹脂が得られる。また、2価及び3価以上の多塩基酸化合物と多価アルコール等とを反応させると、分岐状或いは網目状のポリエステル樹脂が得られる。

【0021】直鎖状のポリエステル樹脂を本発明のバインダー樹脂として用いる場合、当該樹脂の重量平均分子量は $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であることが好ましく、より好ましくは $4 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ である。線状ポリエステルは、定着時の熔融特性が良好であり、透明性に優れているので、色重ね時の発色性に優れ、OHPシートの投影画像が鮮明になる。

【0022】また、3価以上の多価カルボン酸、多価アルコール又は多価エポキシ化合物を併用して分岐あるいは架橋ポリエステル樹脂とすると、高温での耐オフセット性が向上し、オイルレスヒートロール定着方式に適している。分岐或いは架橋ポリエステル樹脂を単独でバインダー樹脂とする場合、該樹脂の数平均分子量は $2 \times 10^3 \sim 6 \times 10^3$ 、重量平均分子量は $3 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ 、THF不溶分は0%〜40%であることが好ましく、数平均分子量が $2.5 \times 10^3 \sim 5.5 \times 10^3$ 、重量平均分子量は $5 \times 10^4 \sim 4 \times 10^5$ 、THF不溶分は

9

40%以下であることがより好ましい。

【0023】樹脂が同等の粘度特性を持つ場合でも、THF不溶分量が多いと、THF可溶分から算出される重量平均分子量(MW)は小さくなる。なお、本発明でいうTHF不溶分とは、試料粉末1gを円筒濾紙にとり、ソックスレー抽出器で8時間環流した後の濾紙上の残渣を言い、通常、残渣量の初期試料量に対する割合をTHF不溶分率(ゲル分率)という。通常、分岐構造のポリエステル樹脂では、本発明で定義するTHF不溶分は0であり、網目構造が大きくなるに従いTHF不溶分の値は大きくなる。トナーのTHF不溶分率は、バインダー樹脂のTHF不溶分率に比べ、混練工程等における分子鎖の切断のため減少し、一方でTHF可溶分の高分子量成分が増加する傾向がみられる。トナーに残存する樹脂由来のTHF不溶分は、耐ホットオフセット性、強靱性への寄与が大きいが、THF不溶分中には帯電制御剤、ワックス、着色剤等が分散しにくいことを考慮すると、バインダー樹脂中のTHF不溶分率は40%以下であることが好ましい。

【0024】さらに、粘度の異なる複数のポリエステル樹脂を組み合わせると、低温での定着性、高温での耐ホットオフセット性がさらに優れたトナーが得られる。これは、バインダー樹脂中の低粘度樹脂に、主に耐コールドオフセット性、低温定着性を担わせ、高粘度樹脂に、主に耐ホットオフセット性、強靱性を担わせるものである。この場合、樹脂の配合はトナーが所望の性能を得られるようにすれば良く、良好な低温定着性を得るためには、トナーのTHF可溶分の数平均分子量(MN)は2,000~5,000の範囲内であることが望ましく、2,500~4,500の範囲内であることがより望ましい。

【0025】また、良好な耐ホットオフセット性を得るためには、トナーのTHF可溶分の重量平均分子量(MW)が50,000~600,000であることが好ましく、80,000~500,000であることがより好ましい。トナーのTHF不溶分率は所望の性能が得られればその多寡はさして問題ないが、THF不溶分中には帯電制御剤、ワックス、着色剤等が分散しにくいことを考慮すると、20%以下であることが好ましい。

【0026】また、ポリエステル樹脂としては、トナーとして適正な溶融粘度特性を有していれば良く、その粘度が $1 \times 10^5$ ポイズとなる温度が95℃以上のものが定着性良好で好ましいが、なかでも、その粘度が $1 \times 10^5$ ポイズとなる温度が95~170℃のものが低温における定着性、及びオフセット性が良好なのでより好ましい。更に、その粘度が $1 \times 10^5$ ポイズとなる温度が95~160℃のものが、特に好ましい。ガラス転移温度(Tg)は40℃以上のものが好ましく、中でも、Tgが50~70℃のものが特に好ましい。

【0027】上記ポリエステル樹脂の酸価は、1~30

(6)

特開2003-66653

10

mg KOH/gであることが好ましく、1~20mg KOH/gであることがより好ましい。また、水酸基価は、10~100mg KOH/gであることが好ましく、10~60mg KOH/gであることがより好ましい。酸価、水酸基価が上記範囲であれば、トナーの耐湿性が良好となる点で好ましい。

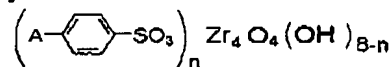
【0028】本発明においては、分子量、Tg、モノマー組成等の異なる2種以上のポリエステル樹脂を用いることができるが、この場合、一般式(1)で示されるモノマーを原料として含むポリエステル樹脂を少なくとも1種類以上用いることが必要である。例えば、一般式(1)で示されるモノマーを原料として含むポリエステル樹脂同士の組み合わせであっても良いし、一般式(1)で示されるモノマーを原料として含むポリエステル樹脂と一般式(1)で示されるモノマーを原料として含まないポリエステル樹脂との組み合わせであっても良い。

後者の場合、定着特性、環境安定性等の改善が可能になる。一般式(1)で示されるモノマーを使用したポリエステル樹脂は、それらに含まないポリエステル樹脂に比べ、同等の溶融粘度特性を持つ場合、Tg及び樹脂の硬度を高めることができるため、トナーの保存性、耐ブロッキング性の面で有利であり、また、現像機内における融着、キャリアスペントが発生しにくい利点がある。

【0029】本発明では芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物を含む帯電制御剤を使用する。なお、芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物としては、スルホン酸アミン塩、スルホン酸、又はスルホン酸塩と、オキシ塩化ジルコニウム、塩基性炭酸ジルコニウム等のジルコニウム化合物とを反応させる事により得られる化合物であれば、特に限定されることはないが、下記一般式(2)で表される芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物が好ましい。

【0030】

【化10】

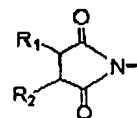


(2)

【0031】一般式(2)中、nは1~8の整数を表す。Aは、下記一般式(3)、一般式(4)、一般式(5)、一般式(6)、又は一般式(7)で表される基を表す。

【0032】

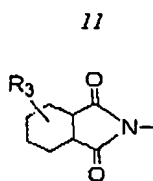
【化11】



(3)

【0033】

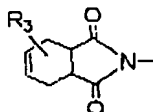
【化12】



(4)

【0034】

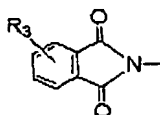
【化13】



(5)

【0035】

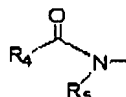
【化14】



(6)

【0036】

【化15】



(7)

【0037】一般式(3)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル環等の脂環式炭化水素基、又はアリール基等の芳香族炭化水素基を表す。アルキル基は炭素数1～10の範囲が好ましく、脂環式炭化水素基は炭素数3～6の範囲が好ましく、芳香族炭化水素基は炭素数6～10の範囲が好ましい。アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基は、各々、アルキル基、アラルキル基、ハロゲン基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、又はアリールオキシカルボニル基等の置換基を有していてもよい。

【0038】一般式(4)、一般式(5)又は一般式

(6)中、R<sub>3</sub>は水素原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、アラルキル基、クロル基、フッ素基等のハロゲン基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、又はアリールオキシカルボニル基を表す。アルキル基は炭素数1～10の範囲が好ましく、アラルキル基は炭素数7～10の範囲が好ましい。中でも、メチル基等のアルキル基、クロル基等のハロゲン基、カルボキシ基が好ましい。

【0039】一般式(7)中、R<sub>4</sub>はアリール基、又はアリールイミノ基を表し、R<sub>5</sub>は水素原子、又はメチル基、エチル基等のアルキル基を表す。アルキル基は炭素

(7)

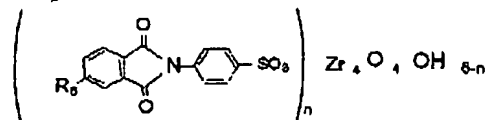
特開2003-66653

12

数1～10の範囲が好ましい。

【0040】中でも、下記一般式(8)

【化16】



(8)

10 (式中、R<sub>6</sub>は水素原子又はカルボキシ基を表し、nは1～8の整数を表す。)で表される芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物が最も好ましい。

【0041】本発明で使用する帯電制御剤に用いる、芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物は、予め相当するスルホン酸アミン塩、又は相当するスルホン酸を前駆体として合成した後、該化合物の水溶液に、例えばオキシ塩化ジルコニウム、或いは塩基性炭酸ジルコニウム等ジルコニウム化合物を反応させる事により容易に製造することができる。

20 【0042】本発明で使用する帯電制御剤に用いる、芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物の前駆体であるスルホン酸アミン塩は、スルファニル酸と相当するジカルボン酸無水物とを、3級アミンの存在下にキシレン等芳香族炭化水素とN、N'-ジメチルアセトアミドとの混合溶媒系で、脱水反応で生成する水を共沸で除きながら反応させることにより容易に合成する事ができる。

【0043】また、芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物の前駆体であるスルホン酸アミン塩合成に用いるジカルボン酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸一無水物、4-クロロ無水フタル酸、4-フルオロ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水トリメリット酸、ヘキサヒドロ無水トリメリット酸、無水コハク酸、無水ハイミック酸、無水ヘット酸等が挙げられる。

【0044】本発明で使用する帯電制御剤に用いる、芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物の合成に関わるスルホン酸アミン塩合成に用いるジカルボン酸無水物は、反応の際、必ずしも1種類選択される必要はなく、2種以上を混合して反応させることもできる。

【0045】また、芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物は、あるいは、該化合物の前駆体であるスルホン酸塩を、スルファニル酸塩水溶液に、相当する酸ハロゲン化物、又はイソシアネート化合物を徐々に添加する方法で予め合成し、その前駆体水溶液に、例えばオキシ塩化ジルコニウム等ジルコニウム化合物を反応させる事によっても容易に製造することができる。

【0046】芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物の前駆体であるスルホン酸塩の合成に用いる酸ハロゲン化物としては、例えば、ベンゾイルクロライド、ベンゾイル



13

プロマイド、4-メチルベンゾイルクロライド、4-クロロベンゾイルクロライド、4-フルオロベンゾイルクロライド、4-メトキシベンゾイルクロライド等が挙げられる。

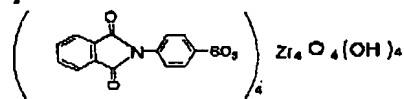
【0047】また、芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物の前駆体であるスルホン酸塩の合成に用いるイソシアネート化合物としては、例えば、フェニルイソシアネート、p-トルエンイソシアネート、4-メトキシフェニルイソシアネート等が挙げられる。

【0048】更に、芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物の合成原料に用いるジルコニウム化合物としては、4価化合物では、例えばZrCl<sub>4</sub>、ZrBr<sub>4</sub>、ZrF<sub>4</sub>、ZrI<sub>4</sub>等のハロゲン化ジルコニウム化合物、Zr(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Zr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>等のテトラアルコキシジルコニウム化合物、Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>等の無機酸ジルコニウム化合物、Zr(OH)(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Zr(OH)Cl<sub>3</sub>、Zr(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>等部分塩基性塩、2価化合物では、例えば、ZrOCl<sub>2</sub>、ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、ZrO(CO<sub>3</sub>)、ZrO(SO<sub>4</sub>)、ZrO(HSO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、ZrO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>、ZrOCl(OH)等の無機、又は有機オキシジルコニウム塩等が挙げられる。

【0049】本発明で使用する帯電制御剤に用いる芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物の代表例としては、化合物-1～化合物-23で表わされる化合物が挙げられる。

【0050】

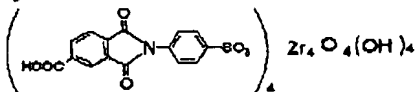
【化17】



化合物-1

【0051】

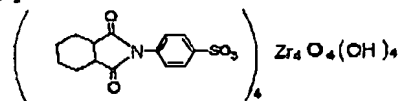
【化18】



化合物-2

【0052】

【化19】



化合物-3

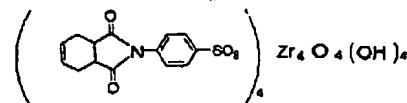
【0053】

【化20】

(8)

特開2003-66653

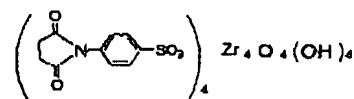
14



化合物-4

【0054】

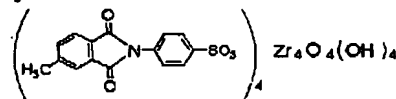
【化21】



化合物-5

【0055】

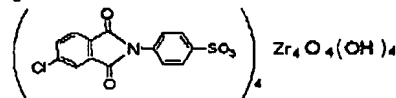
【化22】



化合物-6

【0056】

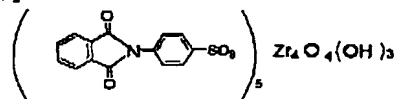
【化23】



化合物-7

【0057】

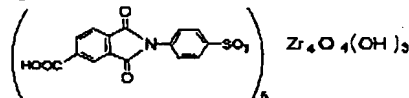
【化24】



化合物-8

【0058】

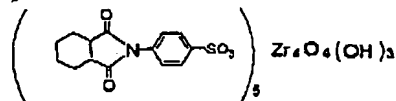
【化25】



40 化合物-9

【0059】

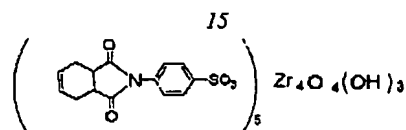
【化26】



化合物-10

【0060】

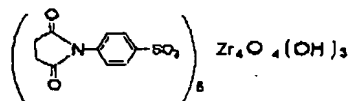
【化27】



化合物-11

【0061】

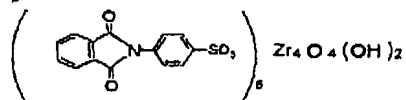
【化28】



化合物-12

【0062】

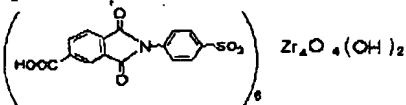
【化29】



化合物-13

【0063】

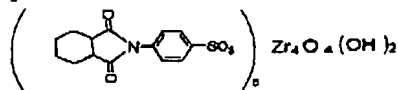
【化30】



化合物-14

【0064】

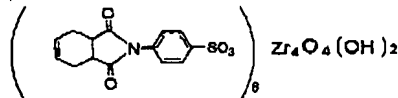
【化31】



化合物-15

【0065】

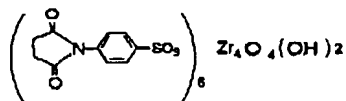
【化32】



化合物-16

【0066】

【化33】



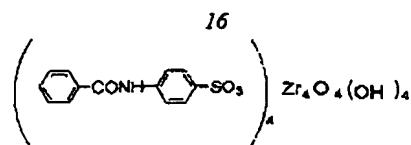
化合物-17

【0067】

【化34】

(9)

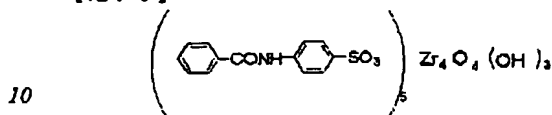
特開2003-66653



化合物-18

【0068】

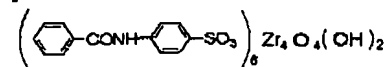
【化35】



化合物-19

【0069】

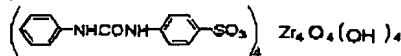
【化36】



化合物-20

【0070】

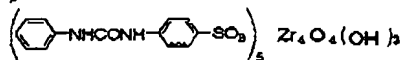
20 【化37】



化合物-21

【0071】

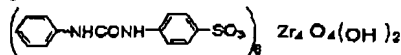
【化38】



化合物-22

30 【0072】

【化39】



化合物-23

【0073】中でも、化合物-1、化合物-2、化合物-8、化合物-9、化合物-13、化合物-14で表される芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物が特に好ましい。

40 【0074】本発明において、帯電制御剤をトナーに内添する方法には特に制限がないが、例えば、本発明の帯電制御剤として用いる芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物を予備粉碎し、必要に応じて、更に分級した後、この粉碎物を、トナー樹脂、着色剤、その他トナー構成成分と共に、混合、溶融混練する方法が挙げられる。

【0075】本発明で使用する帯電制御剤をトナー中に内添する際の添加量は、トナー樹脂100重量部に対して、0.1~15重量部の範囲が好ましく、1~10重量部の範囲が特に好ましい。帯電制御剤の使用割合が

50 0.1重量部より少ない場合、帯電の際の立ち上がり性

(10)

特開2003-66653

17

が低下したり、トナーが飛散しやすくなる傾向にある。一方、帯電制御剤の使用割合が15重量部より多い場合、摩擦帯電した際のトナーの帯電量が上がり過ぎる傾向があり、好ましくない。

【0076】また、本発明の静電荷像現像用トナーには、当該帯電制御剤の性能及びトナーの用途目的を損なわない範囲で、その他の帯電制御剤を併用することでもでき、又、逆帯電性の帯電制御剤を併用することにより、トナーの帯電性を調整する事も可能である。本発明の帯電制御剤は負帯電性トナーの帯電制御剤として好適に用いるが、逆帯電性の帯電制御剤との組み合わせにより、正帯電性トナーの帯電制御剤の一部としても用いることができる。

【0077】本発明で使用する芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物と併用できる帯電制御剤としては、従来公知の帯電制御剤を用いることができる。例えば正帯電制御剤としてニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム基及び／又はアミノ基を含有する樹脂等が、負帯電制御剤としてトリメチルエタン系染料、サリチル酸の金属錯塩、ベンジル酸の金属錯塩、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、金属錯塩アゾ系染料、アゾクロムコンプレックス等の重金属含有酸性染料、カリックスアレン型のフェノール系縮合物、環状ポリサッカライド、カルボキシル基及び／又はスルホン基を含有する樹脂、等が必要に応じて用いられる。

【0078】特に、本発明の静電荷像現像用トナーをカラートナーとして用いる場合においては併用する帯電制御剤としては無色の化合物を使用するのが望ましい。無色の負帯電性帯電制御剤としては、例えばサリチル酸の金属（Zn）錯化合物としてオリエント化学社製「ポントロンE-84」が、ベンジル酸の金属錯化合物としては日本カーリット製「LR-147」、「LR-297」等が好ましい。また、無色の正帯電制御剤としては4級アンモニウム塩構造のTP-302、TP-415、TP-610；（保土谷化学製）、ポントロンP-51；（オリエント化学製）、コピーチャージPSY（クラリアントジャパン）等が好ましい。本発明で使用する芳香族スルホン酸ジルコニウム化合物は無色の帯電制御剤であるのでカラートナー用の帯電制御剤として使用することが好ましく、また、負帯電性の帯電制御剤であるので、その他の帯電制御剤を併用する場合は負の帯電制御剤であることが好ましい。

【0079】本発明においては、離型剤を用いることができる。離型剤は、公知のポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、変性ポリオレフィンワックス、高級脂肪酸エステル、フィッシュアトロブシュワックス、グラフト重合ワックス、高級脂肪酸アルコール、アミド系ワックス、天然ワックス等が使用できる。

【0080】ここで使用する離型剤は、化学構造が同じ

18

であればその製造方法が異なっても同様の効果を得ることができる。なお、ワックスの製品形態については、微粉末状、顆粒状、ビーズ状、ペレット状、等種々の形態があるが、平均粒径が1mm以下、より好ましくは0.5mm以下、特に0.1mm以下であることが好ましい。

【0081】天然ワックスは、動植物に由来する離型剤であり、例えば、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、カイガラシワックス、ラノリンなどが挙げられる。これらの離型剤を精製・粉碎すると、バインダー樹脂に対する分散性がさらに向上する。これらの離型剤は、そのまま使用しても良好な性能が得られるが、化学的に脱臭あるいは脱酸処理をしたものはさらに良好な性能が得られる。天然ワックスは、構造あるいは遊離酸に起因して、カタログ値で2～40程度の酸価を有するが、樹脂の場合と同様の理由によりこれらの値は低い方が望ましい。

【0082】高級脂肪酸エステルは、天然物あるいはカルボン酸類とアルコール類の合成物を精製して得ることができる。また、この離型剤は、構造中に複数のエステル基を有しても良く、エステル基数の異なる化合物の混合体であっても良い。合成により得られる高級脂肪酸エステルは、例えばベヘン酸ベヘニル、ベヘン酸ステアリルなどのモノエステル化合物、モンタン酸エステル、1,4-ブタンジベヘニル、1,4-ブタンジステアリルなどのジエステル化合物、トリエステル化合物、ペンタエリスリトール等のテトラエステル化合物などが挙げられ、高純度で酸価の低いものが得られ、トナー用離型剤として好適である。市販されている合成系高級脂肪酸エステルとしては、WEP-5、WEP-6（日本油脂（株））、Hoe-Wax E、F、OP（クラリアント（株））等が挙げられる。

【0083】高級脂肪酸アルコールは、天然物の精製あるいは油脂を加圧還元するなどして得ることができる他、フィッシュアトロブシュワックス或いはポリエチレンワックスなどのポリオレフィンワックスの酸化により高級脂肪酸アルコールを主成分とするワックスを得ることができる。市販されている高級脂肪酸アルコールとしては、天然物に由来するベヘニルアルコールの他、ユニリン425、ユニリン550（ペトロライト（株））、NPS-9210、OX-1949、パラコール5070（日本精蠟（株））等があげられる。

【0084】ポリオレフィンワックスとしては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、フィッシュアトロブシュワックス、パラフィンワックス、エチレン $\alpha$ -オレフィン共重合体などがあげられる。例えば、市販されているポリエチレンワックスとしては、ハイワックス800P、400P、200P、100P、NL100、NL200、NL500（三井化学（株））、Hoe-WAX PE130、PE190、PE520

(11)

特開2003-66653

19

(Clariant (株))、サンワックス LEL-250 (三洋化成 (株)) 等が、ポリプロピレンワックスとしては、ビスコール 330P, 550P, 660P (三洋化成 (株))、ハイワックス NP055, NP105, NP505, NP805 (三井化学 (株))、Hoe-Wax PP230 (クラリアント (株)) 等があげられる。フィッシュアトロブシュワックスとしてはH-1, A-1 (サゾール (株))、FT100 (日本精蠟 (株)) 等が、パラフィンワックスとしてはHNP-9, SP-160 (日本精蠟 (株)) 等が、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体としては、ハイワックス 720P, 410P, 420P (三井化学 (株)) 等があげられる。

【0085】変性ポリオレフィンワックスとしては、ポリオレフィンワックスを酸化変性して構造中に極性基を導入したハイワックス 405MP, 4051E (三井化学 (株))、OX-0414, OX-0416 (日本精蠟 (株)) 等、あるいは、スチレンモノマーをグラフト重合変性したハイワックス 1140H, 1160H (三井化学 (株)) 等があげられる。

【0086】以上の中でも、高級脂肪酸エステル化合物および/または脂肪族アルコール化合物を主成分とする離型剤はポリエステル樹脂中における分散性が良く、また、離型性、耐摺動性が良好であり好ましい。高級脂肪酸エステルワックスおよび/または脂肪族アルコールを静電荷像現像用トナー中に添加する場合、同量のポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス等ポリオレフィン系ワックスと比較して、より良好な耐ホットオフセット性、定着強度が得られる。

【0087】離型剤は、単独で用いても組み合わせて用いても良く、バインダー樹脂に対して0.1~15重量部、好ましくは1~5重量部含有させることにより良好な定着オフセット性能が得られる。0.1重量部より少ないと耐オフセット性が損なわれ易く、15重量部より多いとトナーの流動性が悪くなり易く、また、キャリア表面に付着することによりスベントキャリアが発生し、トナーの帯電特性に悪影響を与え易くなる。

【0088】本発明においては、着色剤を使用することができる。着色剤としては、周知のものがあげられる。黒の着色剤としては製法により分類されるファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、或いは、C. I. Pigment Black 11の鉄酸化物系顔料、C. I. Pigment Black 12の鉄-チタン酸化物系顔料、フタロシアニン系のシアニンブラックBX等があげられる。また、複数の黒以外の顔料を使用して、黒色に調色することもできる。

【0089】青系の着色剤としてはフタロシアニン系のC. I. Pigment Blue 1, 2, 15:1, 50

20

15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 15, 16, 17:1, 27, 28, 29, 56, 60, 63等が挙げられる。青系の着色剤として、好ましくは、C. I. Pigment Blue 15:3 (一般名フタロシアニンブルーG), 15 (フタロシアニンブルーR), 16 (無金属フタロシアニンブルー), 60 (インダンスロンブルー) が挙げられ、最も好ましくは、C. I. Pigment Blue 15:3, 60が挙げられる。

10 【0090】また、黄色系の着色剤として、例えば、C. I. Pigment Yellow 1, 3, 4, 5, 6, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 24, 55, 65, 73, 74, 81, 83, 87, 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 108, 109, 110, 113, 116, 117, 120, 123, 128, 129, 133, 138, 139, 147, 151, 153, 154, 155, 156, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 180, 185等が挙げられ、好ましくはC. I. Pigment Yellow 12 (一般名ジスアゾイエロー AAA), 13 (ジスアゾイエロー AAMX), 17 (ジスアゾイエロー AAOA), 97 (ファストイエロー FGL), 110 (イソインドリノンイエロー 3RLT), および155 (サンドリニンイエロー 4G), 180 (ベンズイミダゾロン) が挙げられ、最も好ましくはC. I. Pigment Yellow 17, 155, 180が挙げられる。

【0091】さらに、赤色系着色剤は、例えば、C. I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 31, 37, 38, 41, 42, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49:1, 49:2, 50:1, 52:1, 52:2, 53:1, 54, 57:1, 58:4, 60:1, 63:1, 63:2, 64:1, 65, 66, 67, 68, 81, 83, 88, 90, 90:1, 112, 114, 115, 122, 123, 133, 144, 146, 147, 149, 150, 151, 166, 168, 170, 171, 172, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 185, 187, 188, 189, 190, 193, 194, 202, 208, 209, 214, 216, 220, 221, 224, 242, 243, 243:1, 245, 246, 247等が挙げられ、好ましくはC. I. Pigment Red 48:1 (一般名バリウムレッド), 48:2 (カルシウムレッド), 48:3 (ストロンチウムレッド), 48:4 (マンガンレッド), 53:1 (レーキレッド), 57:1 (ブリリアントカーミン6B), 122 (キナクリドンマゼンタ 122) および209 (ジクロロキナクリドンレッド) が挙げられ、最も好ましくは

(12)

特開 2003-66653

21

C. I. Pigment Red 57:1, 122および209が挙げられる。

【0092】着色剤の含有量は、静電荷像現像用トナー100重量部に対して1重量部から20重量部であることが好ましい。より好ましくは1重量部から10重量部であり、特に1重量部から5重量部であることが好ましい。これらの着色剤は1種又は2種以上の組み合わせで使用することができる。

【0093】本発明の静電荷像現像用トナーは、バインダー樹脂、離型剤、帯電制御剤、着色剤以外の添加剤を含めることができる。例えば金属石鹸、ステアリン酸亜鉛等の滑剤、研磨剤として、例えば酸化セリウム、炭化ケイ素等が、磁性粉としてマグネタイト、フェライト等が使用できる。

【0094】本発明の静電荷像現像用トナーは、特定の製造方法によらず極めて一般的な製造方法に依って得る事ができる。例えば、上記樹脂と着色剤と帯電制御剤とを、樹脂の融点（軟化点）以上で熔融混練した後、粉碎し、分級することにより得ることが出来る。

【0095】具体的には例えば、上記の樹脂、着色剤、離型剤、及び帯電制御剤等の成分を、熔融混練を行う前に、あらかじめ、ヘンシェルミキサー等により均一に混合する。この混合の条件は特に限定されるものではないが、所望の均一さになるよう、いくつかの段階に分けて混合しても良い。ここで用いる着色剤、帯電制御剤は、樹脂中に均一に分散するようにあらかじめフラッシング処理してもよく、或いは樹脂と高濃度で熔融混練したマスターバッチを用いても良い。

【0096】上記混合物を、例えば2本ロール、3本ロール、加圧ニーダー、又は2軸押し出し機等の混練手段により混合する。この際、樹脂中に、着色剤等が均一に分散すればよく、その熔融混練の条件は特に限定されるものではないが、通常80～180℃で30秒～2時間が好ましい。

【0097】また、必要に応じて、微粉碎工程における負荷の軽減及び粉碎効率の向上を目的とした粗粉碎を行う。粗粉碎に使用する装置、条件は特に限定されるものではないが、ロートブレックス、パルペライザー等により3mmメッシュパス以下の粒径に粗粉碎するのが一般的である。

22

【0098】次いで、ターボミル、クリプトロン等の機械式粉碎機、渦巻き式ジェットミル、カウンタージェットミル、衝突板式ジェットミル等のエア式粉碎機で微粉碎し、風力分級機等により分級するという方法が挙げられる。微粉碎、及び分級の装置、条件は所望の粒径、粒径分布、粒子形状になるように選択、設定すれば良い。

【0099】本発明の静電荷像現像用トナーを製造する他の方法としては、乳化重合法、懸濁重合法、あるいは特開平5-66600号公報、特開平8-62891号公報等により開示されている転相乳化法等がある。転相乳化法とは、バインダー樹脂と着色剤等と有機溶剤からなる混合物に水性媒体（水または水を主成分とする液媒体）を添加することによりWater in Oilの不連続相を生成させ、さらに水を追加することで、Oil in Waterの不連続相に転相し、そして、更に水性媒体を追加することで水性媒体中に前記混合物が粒子（液滴）として浮遊する懸濁液を形成させ、その後、有機溶剤を除去することによりトナー粒子を製造する方法である。

【0100】トナーを構成する粒子の体積平均粒径は、特に制限されないが、通常5～15μmとなる様に調整されることが好ましい。

【0101】本発明では、トナーの流動性向上、帯電特性改良などトナーの表面改質のために種々の添加剤（外添剤と呼ぶ）を用いることができる。本発明で用いることのできる外添剤としては、例えば二酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミ、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム等の無機微粉体及びそれらをシリコンオイル、シランカップリング剤などの疎水化処理剤で表面処理したもの、ポリスチレン、アクリル、スチレンアクリル、ポリエステル、ポリオレフィン、セルローズ、ポリウレタン、ベンゾグアナミン、メラミン、ナイロン、シリコン、フェノール、フッ化ビニリデン、テフロン（登録商標）等の樹脂微粉体等が用いられる。

【0102】これらの中でも各種のポリオルガノシロキサンやシランカップリング剤等で表面を疎水化処理した、二酸化珪素（シリカ）が特に好適に用いることができる。そのようなものとして、例えば、次のような商品名で市販されているものがある。

40

【0103】

AEROSIL R972, R974, R202, R805, R812,  
RX200, RY200, R809, RX50,  
RA200HS, RA200H  
(日本アエロジル(株))

WACKER HDK H2000, H2050EP  
HDK H3050EP, HVK2150  
(ワッカーケミカルズイーストアジア(株))

Nipsil SS-10, SS-15, SS-20, SS-50,  
SS-60, SS-100, SS-50B, SS-50F,  
SS-10F, SS-40, SS-70, SS-72F,

(13)

特開2003-66653

23

24

(日本シリカ工業(株))

CABOSIL TG820F

(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク)

【0104】外添剤の粒子径はトナーの直径の1/3以下であることが望ましく、特に好適には1/10以下である。また、これらの外添剤は、異なる平均粒子径の2種以上を併用してもよい。非磁性一成分現像用トナーにおいては、粒子径大のものと粒子径小のものとを併用することにより、トナー流動性及び現像耐久性を向上させ、現像機のブレードへの固着及びカブリの防止、ランニング時における帯電の長期安定性等が得られ、好ましい。外添剤の使用割合はトナー100重量部に対して、0.05~5重量%、好ましくは0.1~3重量%である。

【0105】本発明の静電荷像現像用トナーを二成分現像方式で用いる場合、以下に示すようなキャリアを使用することができる。キャリアのコア剤は、通常の二成分現像方式に用いられる鉄粉、マグネタイト、フェライト等が使用できるが、中でも真比重が低く、高抵抗であり、環境安定性に優れ、球形にし易いため流動性が良好なフェライト、またはマグネタイトが好適に用いられる。コア剤の形状は球形、不定形等、特に差し支えなく使用できる。平均粒径は一般的には10~500 $\mu$ mであるが、高解像度画像を印刷するためには30~100 $\mu$ mが好ましい。

【0106】また、これらのコア剤を被覆するコーティング樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテルポリビニルケトン、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、スチレン/アクリル共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂あるいはその変性品、フッ素樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アミド樹脂、エポキシ樹脂、アクリルポリオール樹脂等が使用できる。これらの中でも、特にシリコン樹脂、フッ素樹脂、(メタ)アクリル樹脂が帯電安定性、被覆強度等に優れ、より好適に使用し得る。つまり本発明で用いられる樹脂被覆キャリアは、コア剤としてフェライト、あるいはマグネタイトを用い、シリコン樹脂、フッ素樹脂、(メタ)アクリル樹脂から選ばれる1種以上の樹脂で被覆された樹脂被覆磁性キャリアであることが好ましい。

【0107】本発明の静電荷像現像用トナーを用いた二成分現像剤は、通常の現像速度で使用することができるが、特に高速処理の現像方式である20m/分以上の、更には30m/分以上の高速機に好適に用いることができる。特に45m/分以上の高速機であっても、カブリ

の発生が無く、均一な画像濃度において長時間の印刷ができる。

【0108】また、本発明の静電荷像現像用トナーは、公知慣用の方法で被記録媒体上に現像され定着されるが、定着方式としては、ヒートロール定着方式を採用するのが好ましい。ヒートロールとしては、トナーを溶融定着しうる温度に加熱できる円筒体の表面を、例えばシリコン樹脂やフッ素樹脂等の離型性と耐熱性を兼備するコーティング樹脂で被覆したものが用いられる。ヒートロール定着方式では、上記した様なヒートロールを少なくとも一つ有する適当な圧力にて押圧された二つのロール間を被印刷媒体が通過することによりトナーの定着が行われる。

【0109】本発明の静電荷像現像用トナーの格別顕著な技術的効果は、より高速で現像され、ヒートロール定着が行われる現像定着装置において発揮される。本発明における被記録媒体としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば、普通紙、樹脂コート紙等の紙類、PETフィルム、OHPシート等の合成樹脂フィルムやシート等が挙げられる。

【0110】また、非磁性一成分現像方法としては、現像剤を担持した現像スリーブを、静電潜像を有する感光体ドラムと接触させて現像する、接触型の非磁性一成分現像方法とがあるが、本発明の非磁性一成分現像用トナーは、現像スリーブとそれに圧接された帯電部材との間にトナーを通過せしめ、トナーを摩擦帯電させることにより、感光体の表面に形成された静電潜像を現像するような接触型の非磁性一成分現像法に特に有効に使用することが出来る。

【0111】本発明の静電荷像現像用トナーを非磁性一成分現像方式の現像装置に用いる場合、通常の現像速度で使用することができるが、特に高速処理の現像方式である6m/分以上の、更には7m/分以上の高速機に好適に用いることができる。特に9m/分以上の高速機であっても、カブリの発生が無く、均一な画像濃度において長時間の印刷ができる。

【0112】

【実施例】次に実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。最初にトナーを調整するにあたって用いたバインダー樹脂の合成例を下記に示す。なお、各合成例で得られたポリエステル樹脂を、テトラヒドロフラン(THF)に入れ12時間放置した溶液を濾過して得られたTHF可溶性成分の分子量を測定した。分析には、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ(GPC)法を用い、標準ポリスチレンにより作成した検量線から分子量を算出した。

(14)

特開2003-66653

25

26

GPC装置：東ソー（株）製 HLC-8120GPC

カラム：東ソー（株）製 TSK Guardcolumn Super  
H-H

TSK-GEL SuperHM-M 3連結

濃度 : 0.5質量%

流速 : 1.0ml/min

THF不溶分率は、試料粉末1gを円筒濾紙にとり、ソックスレー抽出器でTHFを溶剤として8時間環流した後の濾紙上の残渣から算出した。酸価は、JIS K6901に、TgはJIS K7121に準じ測定した。また、溶融粘度特性は、定荷重押し形細管式レオメータ（（株）島津製作所製のCFT-500C）を用い、ピストン断面積1cm<sup>2</sup>、シリンダ圧力0.98MPa、ダイ長さ1mm、ダイ穴径1mm、測定開始温度50°C、昇温速度6°C/min、試料重量1.5gの条件で行った。T10<sup>5</sup>は定荷重押し形細管式レオメータによる粘度-温度曲線の粘度が10<sup>5</sup>poiseの時の温度を表す。

## 【0113】

(樹脂(1)；直鎖状ポリエステル合成)

- ・テレフタル酸：664重量部
- ・ポリオキシエチレン（2,2）-2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン：640重量部
- ・エチレングリコール：150重量部

上記材料を攪拌器、コンデンサー、温度計をセットした2リットル四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、4重量部のテトラブチルチタネートを添加し、脱水縮合により生成した水を除去しながら、240°Cにて15時間常圧で反応させた。その後順次減圧し5mmHgで反応を続行した。反応は、ASTM E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が105°Cに達した時反応を終了した。得られたポリエステルの分子量は、重量平均分子量をMw、数平均分子量をMnとしたとき、Mn：3550、Mw：7430であった。T10<sup>5</sup>：115°C、酸価：7.8、DSC測定法におけるTg：64°Cであった。

## 【0114】(樹脂(2)；架橋ポリエステルの合成)

- ・テレフタル酸：498重量部
- ・ポリオキシエチレン（2,2）-2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン：640重量部
- ・エチレングリコール：70重量部
- ・エビクロンN-695（大日本インキ化学工業製品、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）：25重量部

上記材料を攪拌器、コンデンサー、温度計をセットした2リットル四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、4gのテトラブチルチタネートを添加し、脱水縮合により生成した水を除去しながら、245°Cにて6時間常圧で反応させた。その後順次減圧し30mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が125°Cに達した時反応

を終了した。得られたポリエステルは、Mn：2900、Mw：72000であり、THF不溶分率は24%であった。また、T10<sup>5</sup>：133.8°C、酸価は4、Tgは60°Cであった。

## 【0115】(樹脂(3)；分岐ポリエステルの合成)

- ・テレフタル酸：664重量部
- ・エチレングリコール：120重量部
- ・ポリオキシプロピレン（2,2）-2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン：688重量部
- ・トリメチロールプロパン：80重量部

上記材料を攪拌器、コンデンサー、温度計をセットした2リットル四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、4重量部のテトラブチルチタネートを添加し、脱水縮合により生成した水を除去しながら、240°Cにて10時間常圧で反応させた。その後順次減圧し5mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が120°Cに達した時反応を終了した。得られた分岐ポリエステル樹脂は、Mn：4200、Mw：192200、T10<sup>5</sup>：132°C、酸価は7.9、DSC測定法によるTgは62°Cであった。

## 【0116】

(樹脂(4)；直鎖状ポリエステルの合成)

- ・テレフタル酸：664重量部
- ・エチレングリコール：54重量部
- ・プロピレングリコール：152重量部
- ・ネオペンチルグリコール：150重量部

上記材料を攪拌器、コンデンサー、温度計をセットした2リットル四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、4重量部のテトラブチルチタネートを添加し、脱水縮合により生成した水を除去しながら、240°Cにて15時間常圧で反応させた。その後順次減圧し5mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が105°Cに達した時反応を終了した。得られたポリエステルの分子量は、数平均分子量をMn、重量平均分子量をMwとしたとき、Mn：3600、Mw：7830であった。T10<sup>5</sup>：115°C、酸価：6.8、DSC測定法におけるTg：59°Cであった。

## 【0117】

(樹脂(5)；架橋ポリエステル樹脂の合成)

- ・テレフタル酸：498重量部
- ・エチレングリコール：75重量部
- ・ジエチレングリコール：32重量部

(15)

特開2003-66653

27

・ネオペンチルグリコール：180重量部  
 ・エビクロンN-695（大日本インキ化学工業製品、フェノールノボラック型エポキシ樹脂）：12.6重量部  
 ・カージュラE（シェルジャパン製品、アルキルグリシジルエステル）：15重量部  
 上記材料を攪拌器、コンデンサー、温度計をセットした2リットル四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、4gのテトラブチルチタネートを添加し、脱水縮合により生成した水を除去しながら、240°Cにて10時間常圧で反応させた。その後順次減圧し30mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が105°Cに達した時反応を終了した。得られたポリエステル樹脂は、Mn：3,200、Mw：2,124,400、THF不溶分0.8%、T10<sup>5</sup>：112°C、酸価：2.3、Tg：55°Cであった。

【0118】（樹脂（6）：分岐ポリエステルの合成）

・テレフタル酸：664重量部  
 ・エチレングリコール：150重量部  
 ・ネオペンチルグリコール：166重量部  
 ・トリメチロールプロパン：80重量部

上記材料を攪拌器、コンデンサー、温度計をセットした2リットル四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、4重量部のテトラブチルチタネートを添加し、脱水縮合により生成した水を除去しながら、240°Cにて10時間常圧で反応させた。その後順次減圧し5mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に準じ\*

理論式量：(C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>5</sub>S)<sub>4</sub>Zr<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>

計算値：C 39.4%，S 7.5%，Zr 21.4%

実験値：C 38.0%，S 7.2%，Zr 20.8%

【0121】（合成例2：帯電制御剤（化合物-2）の合成）合成例1において、無水フタル酸に代えて、無水トリメリット酸256gを用いて前駆体を合成した以外は、合成例1と同様にして、化合物-2を616g得

理論式量：(C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>7</sub>S)<sub>4</sub>Zr<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>

計算値：C 38.3%，S 6.8%，Zr 19.4%

実験値：C 37.3%，S 6.6%，Zr 19.0%

【0122】（合成例3：帯電制御剤（化合物-8）の合成）合成例1において、ジルコニウム塩水溶液としてオキシ塩化ジルコニウム・8水和物343gを3%アン

理論式量：(C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>5</sub>S)<sub>5</sub>Zr<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>5</sub>

計算値：C 42.2%，S 8.0%，Zr 18.3%

実験値：C 40.7%，S 7.7%，Zr 18.2%

【0123】（合成例4：帯電制御剤（化合物-9）の合成）合成例2において、ジルコニウム塩水溶液としてオキシ塩化ジルコニウム・8水和物343gを3%アン

理論式量：(C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>7</sub>S)<sub>5</sub>Zr<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>5</sub>

計算値：C 40.7%，S 7.2%，Zr 16.5%

実験値：C 39.7%，S 7.0%，Zr 16.7%

28

\*る軟化点により追跡し、軟化点が120°Cに達した時反応を終了した。得られた分岐ポリエステル樹脂は、Mn：4320、Mw：221000、T10<sup>5</sup>：135°C、酸価は3.3、DSC測定法によるTgは60°Cであった。

【0119】（合成例1：帯電制御剤（化合物-1）の合成）還流冷却管、温度計、デカンター及び攪拌装置を取り付けた容量3リットルの四つ口フラスコに、無水フタル酸197g、スルファニル酸231g、ギシレン720g及びN，N'-ジメチルアセトアミド220g、トリエチルアミン135gを仕込んだ。次いで、攪拌しながら内容物を還流温度まで加熱し、同温度で、生成する水をキシレンと共沸させて除去しながら水が生成しなくなるまでイミド化反応を続けた。反応終了後、析出した微粒子状の化合物を減圧ろ過し、80°Cで2時間減圧乾燥させて前駆体528gを得た。当該前駆体のIR吸収スペクトル；1720cm<sup>-1</sup>（イミドC=O）、1380，1240，1160cm<sup>-1</sup>（以上スルホン酸SO<sub>2</sub>）、2710cm<sup>-1</sup>（NH<sup>+</sup>）

【0120】次いでこの化合物を再び3リットルの四つ口フラスコに仕込み、脱イオン水900gに加熱溶解し、希アンモニア水でpHを約7に調整後、予め調製したジルコニウム塩水溶液（オキシ塩化ジルコニウム・8水和物429gを脱イオン水950gに溶解し、次いで3%アンモニア水753gで部分加水分解したコロイド状水溶液）を滴下し、生成した懸濁物をろ過、水洗、常圧熱風乾燥機で乾燥して化合物-1を560g得た。

※た。当該前駆体のIR吸収スペクトル；1720cm<sup>-1</sup>（イミドC=O）、1710cm<sup>-1</sup>（COOH）、1370，1220，1160cm<sup>-1</sup>（以上スルホン酸SO<sub>2</sub>）、2740cm<sup>-1</sup>（NH<sup>+</sup>）

★モニア水452gで部分加水分解したものをを用いた以外は合成例1と同様にして化合物-8を520g得た。

モニア水452gで部分加水分解したものをを用いた以外は合成例2と同様にして化合物-9を576g得た。



(16)

特開2003-66653

29

30

【0124】(合成例5:帯電制御剤(化合物-13)の合成)合成例1において、ジルコニウム塩水溶液としてオキシ塩化ジルコニウム・8水和物286gを3%ア※

\*ンモニア水252gで部分加水分解したものを用いた以外は合成例1と同様にして化合物-13を491g得た。

理論式量:  $(C_{14}H_8NO_5S)_6Zr_4O_4(OH)_2$

計算値: C 44.3%, S 8.4%, Zr 16.0%

実験値: C 42.8%, S 8.1%, Zr 16.4%

【0125】(合成例6:帯電制御剤(化合物-14)の合成)合成例2において、ジルコニウム塩水溶液としてオキシ塩化ジルコニウム・8水和物286gを3%ア※

\*ンモニア水252gで部分加水分解したものを用いた以外は合成例2と同様にして化合物-14を550g得た。

理論式量:  $(C_{15}H_8NO_7S)_6Zr_4O_4(OH)_2$

計算値: C 42.5%, S 7.6%, Zr 14.4%

実験値: C 41.2%, S 7.4%, Zr 14.9%

【0126】(比較合成例1)合成例2において、スルファニル酸に代えて、アニリン124gを用い、トリエチルアミンを加えなかった以外は合成例2と同様にし、下記の化合物-24を297g得た。(特開平7-056393、実施例28の追試)当該化合物のIR吸収スペクトル;  $1720\text{ cm}^{-1}$  (イミドC=O)、 $1710\text{ cm}^{-1}$  (COOH)

★化合物-24

【0128】

理論式量:  $C_{15}H_9NO_4$

計算値: C 67.4%, N 5.2%

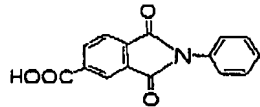
実験値: C 67.1%, N 5.0%

【0129】

【0127】

20

【化40】



★

実施例1

<トナーの調製>

・樹脂(1)

92重量部

・Magenta R

4重量部

(Fastogen Super Magenta R「大日本インキ化学工業」製)

・精製カルナバワックスNo. 1

2重量部

(酸価5、セラリカNODA(株)製)

・化合物-1

2重量部

上記材料をヘンシェルミキサーで混合し、2軸混練機で混練した。このようにして得た混練物を粉碎、分級して体積平均粒子径8.1μmのトナー原体を得た。

【0130】

・上記トナー原体:100重量部

・日本アエロジル製シリカ「NAX50」:0.5重量部

製シリカ「RY200」:0.5重量部(一次粒子の平均粒子径;12nm)

をヘンシェルミキサーで混合の後、篩いかけをして実施例1のトナーを得た。

【0131】同様に、表-1の配合にて実施例2～実施例16、及び、比較例1～3のトナーを得た。

【0132】

【表1】

(一次粒子の平均粒子径;30nm)・日本アエロジル

40

(17)

特開2003-66653

31

32

表-1. 配合表

例	樹脂	着色剤	WAX	帯電制御剤	体積平均径 ( $\mu\text{m}$ )
実施例 1	樹脂 1 9.2部	Magenta R 4部	カルナバWAX 2部	化合物-1 2部	8.1
実施例 2	樹脂 1 9.2部	Magenta R 4部	カルナバWAX 2部	化合物-2 2部	8.0
実施例 3	樹脂 1 9.2部	Magenta R 4部	カルナバWAX 2部	化合物-8 2部	8.2
実施例 4	樹脂 1 9.2部	Magenta R 4部	カルナバWAX 2部	化合物-9 2部	8.1
実施例 5	樹脂 1 9.2部	Magenta R 4部	カルナバWAX 2部	化合物-13 2部	8.3
実施例 6	樹脂 1 9.2部	Magenta R 4部	カルナバWAX 2部	化合物-14 2部	8.1
実施例 7	樹脂 1 9.2部	T.Y.HG 4部	カルナバWAX 2部	化合物-8 2部	8.1
実施例 8	樹脂 1 9.3部	KET B.111 3部	カルナバWAX 2部	化合物-8 2部	7.9
実施例 9	樹脂 1 9.2部	モーガル L 4部	カルナバWAX 2部	化合物-8 2部	8.0
実施例 10	樹脂 1 9.2部	Magenta R 4部	WEP-5 2部	化合物-8 2部	8.2
実施例 11	樹脂 1 9.2部	Magenta R 4部	PPWAX 2部	化合物-8 2部	8.0
実施例 12	樹脂 2 9.2部	Magenta R 4部	カルナバWAX 2部	化合物-8 2部	8.3
実施例 13	樹脂 3 9.2部	Magenta R 4部	カルナバWAX 2部	化合物-8 2部	8.1
実施例 14	樹脂 1 4.6部 樹脂 4 4.6部	Magenta R 4部	カルナバWAX 2部	化合物-8 2部	7.9
実施例 15	樹脂 1 4.6部 樹脂 5 4.6部	Magenta R 4部	カルナバWAX 2部	化合物-8 2部	8.2
実施例 16	樹脂 1 4.6部 樹脂 6 4.6部	Magenta R 4部	カルナバWAX 2部	化合物-8 2部	8.1
比較例 1	樹脂 1 9.2部	Magenta R 4部	カルナバWAX 2部	化合物-24 2部	8.2
比較例 2	樹脂 1 9.2部	Magenta R 4部	カルナバWAX 2部	E-84 2部	8.0
比較例 3	樹脂 1 9.2部	Magenta R 4部	カルナバWAX 2部	TN-105 2部	8.1

【0133】

カルナバWAX：精製カルナバワックスNo. 1 酸価5

セラリカNODA製

WEP-5：高級脂肪酸エステル WEP-5 日本油脂製

PPWAX：ポリプロピレンワックス ビスコール 550P 三洋化成製

T.Y.HG：TONER YELLOW HG クラリアント製

KET B.111：KET BLUE 111 大日本インキ化学工業製

Magenta R：Fastogen Super Magenta R 大日本インキ化学工業製

モーガル L：カーボンブラック、キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製

E-84：3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸/亜鉛系キレート化合物、オリエント化学製

TN-105：ジルコニウム塩系CCA、保土ヶ谷化学製

【0134】＜現像剤の調整＞実施例1～16、及び比較例1～3で得たトナー4部とパウダーテック社製キャリア「フェライトキャリアF-150」96部を摩擦混合させて二成分現像剤を調整した。

【0135】＜定着オフセットテスト＞上記実施例及び比較例で得られたトナーを用いた二成分現像剤について、定着開始温度、ホットオフセット開始温度、印刷テストを以下の通り行った。

(オフセット発生温度)市販複写機改造機にてA4紙に 50

幅2cm、長さ20cmの帯状未定着画像サンプルを製作し、下記の定着条件に設定したヒートロール定着ユニットを用いて、ロール温度を変えて定着を行い、ホットオフセット現象の有無を確認した。

【0136】

(18)

特開2003-66653

33

## &lt;定着条件&gt;

ロール材質	上	四弗化エチレン
	下	HTVシリコン
ロール形状	径	50mm
	長さ	370mm
上ロール荷重		15kg
ニップ幅		8mm
紙送り速度		90mm/s

オフセット開始温度は定着画像サンプルを顕察し、目視にてオフセット現象が認められる温度とした。結果を表-2に示す。

【0137】(定着開始温度)耐オフセット試験で得たロール温度を変えて定着させた画像を使用した。この定着画像にメンディングテープ(住友スリーエム、810)を一定の圧力で貼り付けた後、一定方向から一定の速度で剥離させた。画像残存比率を次式で計算される式で判定した。なお、画像濃度はマクベス画像濃度計RD-918にて測定した。

画像残存比率=剥離試験後画像濃度/剥離試験前画像濃度

画像残存比率80%以上で実用上問題のないレベルとし、画像残存比率が80%以上となる最低温度を定着開始温度とした。結果を表-2に示す。

【0138】

【表2】

表-2. 定着開始温度・オフセット温度

	定着開始 温度	オフセット開始 温度
実施例1	120℃	210℃以上
実施例2	120℃	210℃以上
実施例3	120℃	210℃以上
実施例4	120℃	210℃以上
実施例5	120℃	210℃以上
実施例6	120℃	210℃以上
実施例7	120℃	210℃以上
実施例8	120℃	210℃以上
実施例9	120℃	210℃以上
実施例10	120℃	210℃以上
実施例11	125℃	215℃以上
実施例12	120℃	210℃以上
実施例13	120℃	210℃以上
実施例14	115℃	200℃以上
実施例15	110℃	200℃以上
実施例16	115℃	205℃以上
比較例1	120℃	210℃以上
比較例2	120℃	210℃以上
比較例3	120℃	210℃以上

【0139】&lt;二成分現像剤の印刷テスト&gt;上記実施例 40

34

及び比較例で得られた二成分現像剤について印刷テストを以下の通り行った。

【0140】(1)印刷物の画像濃度、地汚れ  
市販のレーザービームプリンター(OPC感光体搭載)を用いて、画像濃度5%で10000枚の連続印字を行った。プリント実施後の印字品質、帯電量、装置内のトナー飛散量を評価した。印刷物の画像濃度及び地汚れは、マクベス濃度計RD-918で測定した。なお、地汚れは印刷後の白地部濃度からプリント前白紙濃度を差し引いて求めた。その差が0.01未満の時を○、0.01~0.03未満の時を△、0.03以上の時を×とした。

【0141】(2)トナー飛散量

10000枚印字後の感光体、現像装置周辺部等の汚れを目視により観察した。飛散がほとんどない状態を○、少量のトナー飛散が認められる状態を△、多量のトナー飛散が認められる状態を×と判定した。

【0142】(3)帯電量

初期及び10000枚印字後の現像剤をブローオフ帯電量測定機にて測定した。結果を表-3に示す。

【0143】

【表3】

(19)

特開2003-66653

35

36

表-3. 二成分現像剤印刷テスト結果

	帯電量( $\mu\text{C/g}$ )		画像濃度		地汚れ		トナー飛散量
	初期	10000枚	初期	10000枚	初期	10000枚	
実施例1	-18.8	-19.5	1.38	1.35	○	○	○
実施例2	-18.5	-19.3	1.40	1.35	○	○	○
実施例3	-19.5	-20.3	1.37	1.34	○	○	○
実施例4	-19.3	-20.5	1.38	1.35	○	○	○
実施例5	-20.3	-21.0	1.35	1.34	○	○	○
実施例6	-20.1	-20.8	1.35	1.34	○	○	○
実施例7	-20.3	-21.1	1.34	1.32	○	○	○
実施例8	-20.5	-21.2	1.37	1.34	○	○	○
実施例9	-19.0	-19.5	1.45	1.47	○	○	○
実施例10	-19.8	-19.2	1.38	1.35	○	○	○
実施例11	-20.2	-18.8	1.38	1.40	○	○	○
実施例12	-20.8	-20.5	1.36	1.39	○	○	○
実施例13	-19.3	-19.2	1.38	1.37	○	○	○
実施例14	-20.1	-20.6	1.37	1.35	○	○	○
実施例15	-21.3	-20.8	1.34	1.37	○	○	○
実施例16	-20.8	-21.3	1.36	1.33	○	○	○
比較例1	-8.2	-9.3	1.78	1.72	×	×	×
比較例2	-21.5	-16.6	1.35	1.58	△	△	△
比較例3	-20.5	-15.0	1.37	1.62	△	×	△

## 【0144】&lt;非磁性一成分現像剤の印刷テスト&gt;

## (1) 印刷物の画像濃度、地汚れ

市販の非磁性一成分現像方式を用いたプリンター（リコー（株）製「イプシオカラー2000」）のカートリッジから専用トナーを抜き、洗浄したカートリッジに、各実施例及び比較例で得られたトナーを充填し、画像濃度5%で10000枚の連続印字を行った。印刷物の画像濃度及び地汚れは、マクベス濃度計RD-918で測定した。なお、地汚れは印刷後の白地部濃度からプリント前白紙濃度を差し引いて求めた。その差が0.01未満の時を○、0.01～0.03未満の時を△、0.03以上の時を×とした。

## 【0145】(2) トナー落ち・トナー飛散

10000枚印字後、カートリッジに装着された現像スリーブからトナーがこぼれ落ちたり（トナー落ち）、現像装置の周辺に飛び散って（トナー飛散）マシン内部を汚したりしない状態を○、少量のトナー落ち、あるいはトナー飛散が認められる状態を△、多量のトナー落ち、あるいはトナー飛散が認められる状態を×と判定した。\*

## \*【0146】(3) スリーブ上の欠陥

10000枚印字後に現像スリーブ上のトナー層が均一であり、なんら欠陥の発生が無い状態を○と判定し、スジ等の不均一部分が発生した場合を×と判定した。

## 【0147】(4) OHP透明性

上記プリンターを用いて、OHPシート上に未定着画像を形成し、上記の定着・オフセット試験で使用した定着ユニットにより140℃にて未定着画像の定着を行った。

【0148】以上の手順により作成したOHPシートを、オーバーヘッドプロジェクターにて白色のスクリーンに投影し鮮明度の評価を行った。評価は目視で行い、鮮明で透明性のある良好な投影画像であれば○、やや透明性に欠け若干の濁りがある場合を△、濁りのある黒みがあった投影画像であれば×とした。

【0149】結果を表-4に示す。

【0150】

【表4】

表-4. 非磁性一成分現像剤印刷テスト結果

	トナー落ち・トナー飛散		画像濃度		地汚れ		スリーブの欠陥	OHP透明性
	初期	10000枚	初期	10000枚	初期	10000枚		
実施例1	○	○	1.35	1.40	○	○	○	○
実施例2	○	○	1.35	1.37	○	○	○	○
実施例3	○	○	1.35	1.34	○	○	○	○
実施例4	○	○	1.34	1.38	○	○	○	○
実施例5	○	○	1.35	1.34	○	○	○	○
実施例6	○	○	1.35	1.36	○	○	○	○
実施例7	○	○	1.32	1.37	○	○	○	○
実施例8	○	○	1.36	1.36	○	○	○	○
実施例9	○	○	1.43	1.45	○	○	○	○
実施例10	○	○	1.36	1.34	○	○	○	○
実施例11	○	△	1.38	1.39	○	○	○	○
実施例12	○	○	1.33	1.36	○	○	○	△
実施例13	○	○	1.34	1.37	○	○	○	△
実施例14	○	○	1.38	1.39	○	○	○	○
実施例15	○	○	1.35	1.37	○	○	○	○
実施例16	○	○	1.36	1.35	○	○	○	○
比較例1	×	×	1.78	1.82	×	×	×	○
比較例2	○	△	1.39	1.61	△	×	×	○
比較例3	△	×	1.37	1.63	△	×	×	○

## 【0151】

【発明の効果】本発明の静電荷現像用トナーは、帯電特性、耐オフセット性及び定着性に優れているため、低

速から高速に至る種々の現像速度の複写機あるいはプリンターにおいて高品位な画像を提供することができる。特に、高速現像時においても地汚れの少ない画像が得ら

(20)

特開 2003-66653

37

れ、現像装置内のトナーの飛散やこぼれを低減でき、現像の初期から終了時に至るまで安定した画像が得られる。さらに、また、本発明で使用する帯電制御剤は、殆

38

ど無色であることから、カラートナー用の帯電制御剤として用いた場合でも色再現性が良く、鮮明なカラー画像を得ることができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**